

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 687 656

(21) N° d'enregistrement national :

92 02072

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 01 B 17/92, C 07 C 2/62

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.02.92.

(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 27.08.93 Bulletin 93/34.

(72) Inventeur(s) : Busson Christian, Viltard Jean-Charles,  
Alagy Jacques et Franckowiak Sigismond.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

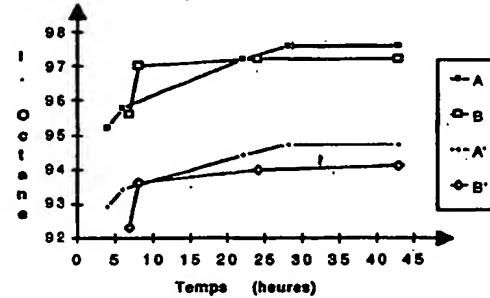
(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(74) Mandataire :

(54) Procédé d'élimination des matières organiques contenues dans un acide sulfurique impur. Utilisation de  
l'acide résultant et traitement de l'effluent gazeux formé.

(57) Procédé d'élimination des matières organiques hydrocarbonees contenues dans un acide sulfurique impur comprenant une étape a) dans laquelle on introduit ledit acide dans une phase liquide L, comprenant au moins environ 80 % en poids d'acide sulfurique maintenue à une température d'environ 260 °C à environ 350 °C sous une pression absolue d'environ 0,1 à environ 0,3 mégapascal, et on récupère en continu un mélange gazeux comprenant de l'eau, des oxydes de carbone et des oxydes de soufre, et un liquide L contenant une quantité de matières organiques hydrocarbonees représentant de 1,5 % à 50 % en poids, exprimé en atomes de carbone, du poids de matières organiques hydrocarbonees introduites avec l'acide impur. Cette purge de liquide L peut être envoyée dans une deuxième étape où les matières organiques encore présentes sont oxydées par un composé ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'acide sulfurique mesuré dans les conditions de l'étape a) ou dans le cas où l'acide impur provient d'une unité d'alkylation, ou être récupérée pour être utilisée comme catalyseur d'alkylation.



FR 2 687 656 - A1



La présente invention concerne un procédé d'élimination des matières organiques hydrocarbonées contenues dans un acide sulfurique impur. Elle concerne également le traitement de l'effluent gazeux résultant de l'élimination des matières organiques hydrocarbonées avant son rejet dans l'atmosphère. Elle 5 concerne en particulier le traitement de l'acide usé provenant de la réaction d'alkylation d'oléfines par des isoparaffines et le recyclage de l'acide ainsi traité à la réaction d'alkylation.

De nombreux procédés chimiques et pétrochimiques utilisent l'acide sulfurique 10 comme catalyseur. Cet acide est en règle générale recyclé aussi longtemps que sa teneur en impuretés, notamment organiques, le permet. On opère alors une purge d'un acide sulfurique relativement chargé en matières organiques hydrocarbonées qui est envoyé dans une usine de retraitement. Le seul procédé réellement industriel de traitement de ces rejets d'acide sulfurique est un 15 procédé au cours duquel il est transformé en dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) par combustion, puis celui-ci est transformé en anhydride sulfurique ( $SO_3$ ) qui est ensuite lui même retransformé en acide sulfurique par absorption dans l'eau. Parmi les procédés producteur d'acide sulfurique impur, souvent dénommé boues sulfuriques, on peut citer à titre d'exemple le procédé de synthèse 20 d'alcools à partir d'hydrocarbures éthyléniques (en particulier la synthèse d'éthanol à partir d'éthylène, la synthèse d'isopropanol à partir du propylène et celle de butanol-2 à partir d'un mélange de butène-1 et de butène-2), le procédé d'alkylation d'oléfines par des isoparaffines (en particulier l'alkylation 25 de l'isobutane ou méthyl-2 propane par des oléfines telles que l'éthylène, le propylène ou les butènes tel que l'isobutène ou méthyl-2 propène, ou le butène-1 ou un mélange de ces deux composés) et les procédés de purification des hydrocarbures dans les opérations de raffinage.

Ces procédés, et en particulier le procédé d'alkylation, produisent des quantités 30 d'acide usé relativement faible qui sont encore aujourd'hui considérées comme trop faible pour être traitées sur place. C'est ainsi que le produit est alors expédié dans des usines de production d'acide sulfurique où il est retransformé en acide sulfurique pur qui est alors réexpédié vers l'unité d'alkylation. Très souvent, les unités de traitement des boues sulfuriques sont éloignées du lieu de

production de ces boues, ce qui entraîne de nombreux risques liés au transport, généralement routier, d'un produit aussi dangereux et polluant que les boues sulfuriques ou l'acide pur. Ce traitement comprend une première étape de combustion par la transformation de l'acide en SO<sub>2</sub>. De plus, l'acide pur obtenu

5 est le plus souvent plus cher que de l'acide frais et l'usine de retraitement n'accepte d'effectuer ce traitement que si le client fournisseur de la boue reprend cet acide pur, ce qui implique pour l'usine d'alkylation un surcoût non négligeable.

10 De nombreux procédés de purification d'acide usé ont été décrits antérieurement. C'est ainsi que le brevet US-A-3652708 décrit une méthode de réduction de la teneur en hydrocarbures d'un acide résiduaire par traitement par un excès d'oléfine avant son envoi dans une unité de combustion ce qui n'élimine pas complètement les problèmes mentionnés ci-avant. Le procédé décrit dans le

15 brevet européen EP-B-52548 utilise de l'acide nitrique comme oxydant des matières organiques hydrocarbonées. Ce procédé implique le traitement des gaz formés dans une unité d'élimination des oxydes d'azotes, ce qui est un inconvénient important. Il a également été décrit dans un article de SHENFEL'D B. E. et al publié dans Zhurnal Prikladnoi Khimii, Vol. 61, N° 7, Pages 1550 à

20 1553, July 1988, un procédé de traitement d'un acide usé par décomposition de l'acide usé en deux étapes. Au cours de la première étape réalisée à une température comprise entre 50 et 270 °C, il se forme un résidu solide noir ressemblant à du coke. Ce résidu, dont la masse correspond sensiblement à la teneur en carbone de l'acide usé de départ, est ensuite oxydé en présence d'un

25 courant d'air à une température supérieure à 400 °C. Au cours de la première étape, la conversion des matières organiques hydrocarbonées présentes dans l'acide usé de départ, mesurée à partir de la quantité d'oxydes de carbone formés par réactions avec l'acide sulfurique est d'environ 12 %. Le procédé décrit dans ce document présente l'inconvénient majeur de produire un résidu carboné

30 solide et de nécessiter une oxydation à l'air de ce résidu à une température très élevée.

Le procédé de la présente invention vise en particulier à éviter, au moins en partie, les problèmes liés aux techniques mises en œuvre dans les procédés de

l'art antérieur et propose une solution qui peut être mise en place facilement sur le lieu de production de la boue sulfurique ou à proximité de celui-ci. Par ailleurs, dans le cas de boues sulfuriques provenant d'une unité d'alkylation, le procédé de la présente invention permet de récupérer un acide traité contenant 5 encore des matières organiques hydrocarbonées, qui de manière surprenante constitue un catalyseur d'alkylation plus efficace que l'acide sulfurique frais.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé d'élimination des matières organiques hydrocarbonées contenues dans un acide sulfurique impur 10 comprenant d'environ 50 % à environ 99,5 % en poids d'acide sulfurique et au moins 0,5 % en poids, exprimé en atomes de carbone, de matières organiques sous forme libre ou combinée, caractérisé en ce qu'il comprend une étape a) au cours de laquelle on introduit en continu l'acide impur dans une phase liquide L, comprenant au moins environ 80 % en poids d'acide sulfurique, au moins 15 environ 0,01 % en poids d'eau et au plus environ 19,99 % en poids de matières organiques hydrocarbonées sous forme libre ou combinée, maintenue sous agitation à une température d'environ 260 °C à environ 350 °C sous une pression absolue d'environ 0,1 à environ 0,3 mégapascal, ledit acide impur étant introduit à une vitesse telle que la quantité de matière organique 20 hydrocarbonée introduite soit d'environ 0,0025 kilogramme par litre de phase liquide et par heure (kg/l/h) à environ 0,1 kg/l/h et de préférence d'environ 0,005 kg/l/h à environ 0,05 kg/l/h, et au cours de laquelle on introduit éventuellement de l'acide sulfurique sensiblement exempt de matières organiques hydrocarbonées et/ou de l'anhydride sulfurique en une quantité 25 suffisante pour avoir une quantité totale d'acide sulfurique et/ou d'anhydride sulfurique au moins égale à la quantité théorique nécessaire à l'oxydation des matières organiques hydrocarbonées présentes dans l'acide impur et oxydables dans les conditions choisies pour cette étape, et on récupère en continu un mélange gazeux, comprenant de l'eau, et des oxydes de carbone et des oxydes de 30 soufre formés par oxydation des matières organiques et par la réduction de l'acide sulfurique, et on récupère une quantité de liquide L contenant une quantité de matières organiques hydrocarbonées représentant de 1,5 % à 50 % en poids, exprimé en atomes de carbone, du poids de matières organiques hydrocarbonées introduites au cours de cette étape avec l'acide impur. La

température est souvent maintenue à une valeur au plus égale à environ 320 °C, valeur qui correspond à la valeur de l'azéotrope acide sulfurique-eau à 1,5 % en poids d'eau. Le plus souvent, on récupère une quantité de liquide L contenant une quantité de matières organiques hydrocarbonées représentant de 5 2 % à 30 % et de préférence de 5 % à 15 % en poids, exprimé en atomes de carbone, du poids de matières organiques hydrocarbonées introduites au cours de cette étape avec l'acide impur.

Le plus souvent au cours de l'étape a, on introduit dans la phase liquide L un gaz 10 choisi dans le groupe formé par l'azote, l'air et un gaz contenant de l'oxygène. Ce gaz sert en particulier de gaz d'entraînement des produits gazeux résultant de l'oxydation des matières organiques hydrocarbonées et de la réduction simultanée de l'acide sulfurique.

15 Lorsque l'étape a) comporte une introduction d'air, il est possible d'effectuer cette étape en présence d'un catalyseur tel que par exemple un catalyseur d'oxydation comprenant un composé d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le manganèse, le cuivre, le platine, le mercure, le chrome, le vanadium, le cobalt, le bismuth et le molybdène. L'utilisation d'un tel catalyseur 20 permet en particulier l'oxydation de composés hydrocarbonés difficilement oxydables en leur absence. Parmi ces catalyseurs, on utilise le plus souvent des composés de cuivre, de vanadium, de bismuth, de cobalt, de molybdène ou de manganèse. A titre d'exemples non limitatifs de tels catalyseurs, on peut citer 25 les oxydes et les sulfates tels que le sulfate de cuivre de formule  $\text{CuSO}_4$ , l'oxyde de vanadium de formule  $\text{V}_2\text{O}_5$ , l'oxyde de bismuth de formule  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et le sulfate de cobalt de formule  $\text{CoSO}_4$ . On peut également employer les sels des acides molybdiques, manganiques et vanadiques. Dans le cas où l'étape a) est effectuée 30 en présence d'un catalyseur d'oxydation, on peut aussi introduire au lieu de l'air un gaz contenant de l'oxygène, par exemple de l'oxygène sensiblement pur, de l'oxygène industriel, de l'air enrichi en oxygène ou un mélange d'azote et d'oxygène.

Il peut être avantageux, surtout lorsque l'on veut détruire le maximum de matières organiques hydrocarbonées, d'effectuer une étape b) dans laquelle

l'acide sulfurique issu de l'étape a) est mis en contact avec un oxydant, ayant un potentiel d'oxydation supérieur au potentiel d'oxydation de l'acide sulfurique mesuré dans les conditions de réalisation de l'étape a), dans des conditions permettant l'oxydation d'au moins une partie des matières organiques

5 hydrocarbonées encore présentes dans l'acide issu de l'étape a) et dans laquelle on récupère un gaz contenant de l'eau et des oxydes de carbone et un liquide comprenant de l'acide sulfurique que l'on récupère ou que l'on recycle à l'étape a). L'acide sulfurique issu de l'étape b) contient le plus souvent moins de 500 parties par million (ppm) en poids de matière organiques exprimé en

10 atomes de carbone et souvent moins de 400 ppm.

Tous les oxydants bien connus de l'homme du métier et ayant un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'acide sulfurique dans les conditions de l'étape a) peuvent être employés. A titre d'exemple non limitatif, on peut citer le

15 mélange sulfo-chromique, le peroxyde d'hydrogène de formule  $H_2O_2$ , l'acide de Caro de formule  $H_2SO_5$  et l'acide persulfurique de formule  $H_2S_2O_8$  ou des sels de ces acides tels que par exemple le persulfate d'ammonium.

L'étape b) est habituellement effectuée à une température inférieure à celle de l'étape a). Le plus souvent, l'étape b) est effectuée sous une pression d'environ 0,1 à environ 0,3 MPa et pour des raisons pratiques on travaille en général à la pression atmosphérique, la température étant le plus souvent d'environ 40 °C à environ 250 °C et de préférence d'environ 60 °C à environ 150 °C.

25 Dans le procédé de la présente invention, les gaz formés au cours de l'étape a) et éventuellement ceux formés au cours de l'étape b) ne sont le plus souvent pas rejetés directement dans l'atmosphère à la fois pour des raisons de valorisations des produits qu'ils contiennent et également pour des raisons de législations concernant la protection de l'environnement. Ces gaz sont le plus souvent soumis à une réduction permettant de transformer en soufre la majeure partie des oxydes de soufre qu'ils contiennent. Dans le cas où la boue sulfurique provient d'une unité installée dans une raffinerie, le procédé selon la présente invention s'intègre très bien dans cette raffinerie et le dioxyde de soufre formé peut être envoyé dans une unité CLAUS, qui est pratiquement toujours présente dans cet

environnement, dans laquelle il est réduit en soufre qui est ensuite éventuellement retransformé par oxydation en anhydride sulfurique que l'on peut éventuellement directement renvoyer à l'étape a) de destruction des matières organiques puisque le réacteur contient de l'eau, provenant de la boue sulfurique et/ou formée par réduction de l'acide sulfurique, qui retransforme cet anhydride en acide sulfurique. Un simple calcul, sur le bilan soufre de la raffinerie, montre que dans le cas d'une unité d'alkylation produisant 5 millions de tonne par an d'alkylat, la capacité de traitement de l'unité CLAUS ne doit être augmentée que d'environ 5 % ce qui peut être réalisé facilement.

10

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien au cas où l'acide sulfurique impur provient d'une unité d'alkylation d'oléfines par des isoparaffines. Dans ce cas, cet acide contient le plus souvent d'environ 1 % à environ 10 % et le plus souvent d'environ 3 % à environ 8 % en poids, exprimé en atomes de carbone, de matières organiques sous forme libre ou combinée et environ 1 % à environ 10 % en poids d'eau. Dans ce cas, les conditions opératoires de l'étape a) sont choisies de manière à éliminer d'environ 70 % à environ 98 % en poids de matières organiques hydrocarbonées présentes dans l'acide impur et au moins une partie de l'acide sulfurique, soutirée au cours de cette étape, est renvoyée à la réaction d'alkylation.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### 25 Exemple 1

Dans un réacteur agité contenant 50 kg d'acide sulfurique comprenant en poids 2 % d'eau et 3,5 % d'hydrocarbures, on introduit en continu 10 kg/h d'un acide usé provenant d'une unité d'alkylation comprenant en poids 4,5 % d'eau et 30 5,5 % d'hydrocarbures et 2,721 kg/h d'acide sulfurique exempt d'hydrocarbures contenant en poids 2 % d'eau. On introduit ainsi dans le réacteur 0,02 kg/l/h d'hydrocarbures. La température est maintenue à 320 °C et la pression à 0,2 MPa absolu. Les gaz issus du réacteur sont récupérés et refroidit à 120 °C. La fraction liquide est renvoyée au réacteur. Après cette

étape de condensation, les gaz sont analysés. On produit ainsi 1,6 mole/h de CO, 33,75 moles/h de CO<sub>2</sub>, 104,45 moles/h de SO<sub>2</sub> et 166,2 moles/h d'eau. On soutire en continu 1,571 kg/h de liquide comprenant de l'acide sulfurique, des hydrocarbures et de l'eau. La quantité d'acide sulfurique soutirée est de 5 1,485 kg/h, celle d'hydrocarbures est de 0,055 kg/h et on soutire également 0,031 kg/h d'eau. Le taux de conversion des hydrocarbures introduits dans le réacteur est de 90 % poids.

### Exemple 2

10 On reproduit l'exemple 1. La purge de 1,571 kg/h de liquide est envoyée après refroidissement dans un deuxième réacteur où elle est mélangée avec 0,481 kg/h d'eau oxygénée à 100 %. La température est maintenue à 92 °C par circulation d'eau froide dans un serpentin plongeant dans le réacteur. La 15 pression est de 0,1 MPa. On produit 3,86 moles de CO<sub>2</sub>. Le taux de conversion global des hydrocarbures à l'issue des deux étapes est de 99,85 % poids.

### Exemple 3

20 Les 1,571 kg/h de liquide soutiré au cours de l'exemple 1 sont dilués par 7,829 kg/h d'acide sulfurique pur à 4 % en poids d'eau de manière à reconstituer en acide sulfurique, la charge allant à l'unité l'alkylation. On prélève 135 cm<sup>3</sup> de ce mélange. Ceux-ci sont introduits dans un réacteur agité de 250 cm<sup>3</sup> et refroidit à 5 °C. On injecte alors 170 cm<sup>3</sup>/h d'un mélange 25 isobutane - butène-1 dans un rapport molaire de 8 : 1. On ne soutire que la phase hydrocarbure. On prélève au cours du temps un échantillon de cette phase qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse. A partir de cette analyse, on calcule l'indice d'octane de l'alkylat formé. On trace alors la courbe de l'indice d'octane recherche et moteur en fonction du temps. On a représenté sur la 30 figure 1 les indices d'octanes en ordonnées en fonction du temps en heures en abscisses. La courbe A représente l'indice d'octane recherche et la courbe A' l'indice d'octane moteur.

Exemple 4

On répète l'exemple 3 en remplaçant les 135 cm<sup>3</sup> du liquide soutiré au cours de l'exemple 1 par 135 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique pur contenant 4 % en poids d'eau.

- 5 On ne soutire que la phase hydrocarbure. On prélève au cours du temps un échantillon de cette phase qui est analysée par chromatographie en phase gazeuse. A partir de cette analyse, on calcule l'indice d'octane de l'alkylat formé. On trace alors la courbe de l'indice d'octane recherche et moteur en fonction du temps. On a représenté sur la figure 1 les indices d'octanes en ordonnées en fonction du temps en heures en abscisses. La courbe B représente l'indice d'octane recherche et la courbe B' l'indice d'octane moteur.
- 10

- 15 On remarque que le fait d'utiliser le liquide provenant de l'exemple 1 permet de gagner 0,6 point sur l'indice d'octane recherche et 0,4 point sur l'indice d'octane moteur lorsque la réaction d'alkylation est stabilisée c'est-à-dire après 30 heures de fonctionnement. Ce résultat confirme bien la supériorité du produit issu du procédé de la présente invention comme constituant d'un catalyseur d'alkylation.

## REVENDICATIONS

- 1- Procédé d'élimination des matières organiques hydrocarbonées contenues dans un acide sulfurique impur comprenant d'environ 50 % à environ 99,5 % en poids d'acide sulfurique et au moins 0,5 % en poids, exprimé en atomes de carbone, de matières organiques sous forme libre ou combinée, caractérisé en ce qu'il comprend une étape a) au cours de laquelle on introduit en continu l'acide impur dans une phase liquide L, comprenant au moins environ 80 % en poids d'acide sulfurique, au moins environ 0,01 % en poids d'eau et au plus environ 19,99 % en poids de matières organiques hydrocarbonées sous forme libre ou combinée, maintenue sous agitation à une température d'environ 260 °C à environ 350 °C sous une pression absolue d'environ 0,1 à environ 0,3 mégapascal, ledit acide impur étant introduit à une vitesse telle que la quantité de matière organique hydrocarbonée introduite soit d'environ 0,0025 kilogramme par litre de phase liquide et par heure (kg/l/h) à environ 0,1 kg/l/h, et au cours de laquelle on introduit éventuellement de l'acide sulfurique sensiblement exempt de matières organiques hydrocarbonées et/ou de l'anhydride sulfurique en une quantité suffisante pour avoir une quantité totale d'acide sulfurique et/ou d'anhydride sulfurique au moins égale à la quantité théorique nécessaire à l'oxydation des matières organiques hydrocarbonées présentes dans l'acide impur et oxydables dans les conditions choisies pour cette étape, et on récupère en continu un mélange gazeux, comprenant de l'eau, et des oxydes de carbone et des oxydes de soufre formés par oxydation des matières organiques et par la réduction de l'acide sulfurique, et on récupère une quantité de liquide L contenant une quantité de matières organiques hydrocarbonées représentant de 1,5 % à 50 % en poids, exprimé en atomes de carbone, du poids de matières organiques hydrocarbonées introduites au cours de cette étape avec l'acide impur.
- 30 2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel au cours de l'étape a) on introduit dans la phase liquide L un gaz choisi dans le groupe formé par l'azote, l'air et un gaz contenant de l'oxygène.

3- Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'étape a) est effectuée en présence d'un catalyseur comprenant un composé d'au moins un métal choisi dans le groupe formé par le manganèse, le cuivre, le platine, le mercure, le chrome, le vanadium, le cobalt, le bismuth et le molybdène et avec introduction d'air ou 5 d'un gaz contenant de l'oxygène.

4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant en outre une étape b) dans laquelle l'acide sulfurique issu de l'étape a) est mis en contact avec un oxydant, ayant un potentiel d'oxydation supérieur au potentiel d'oxydation de 10 l'acide sulfurique mesuré dans les conditions de réalisation de l'étape a), dans des conditions permettant l'oxydation d'au moins une partie des matières organiques hydrocarbonées encore présentes dans l'acide issu de l'étape a) et dans laquelle on récupère un gaz contenant de l'eau et des oxydes de carbone et un liquide comprenant de l'acide sulfurique que l'on récupère ou que l'on recycle à 15 l'étape a).

5- Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'oxydant est choisi dans le groupe formé par le mélange sulfo-chromique, le peroxyde d'hydrogène de formule  $H_2O_2$ , l'acide de Caro de formule  $H_2SO_5$  et l'acide persulfurique de 20 formule  $H_2S_2O_8$  et les sels de ces acides.

6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant une étape c) dans laquelle les gaz formés au cours de l'étape a) et éventuellement ceux formés au cours de l'étape b) sont soumis à une réduction permettant de transformer en 25 soufre la majeure partie des oxydes de soufre qu'ils contiennent.

7- Procédé selon la revendication 6 dans lequel le soufre formé est oxydé en anhydride sulfurique que l'on recycle à l'étape a).

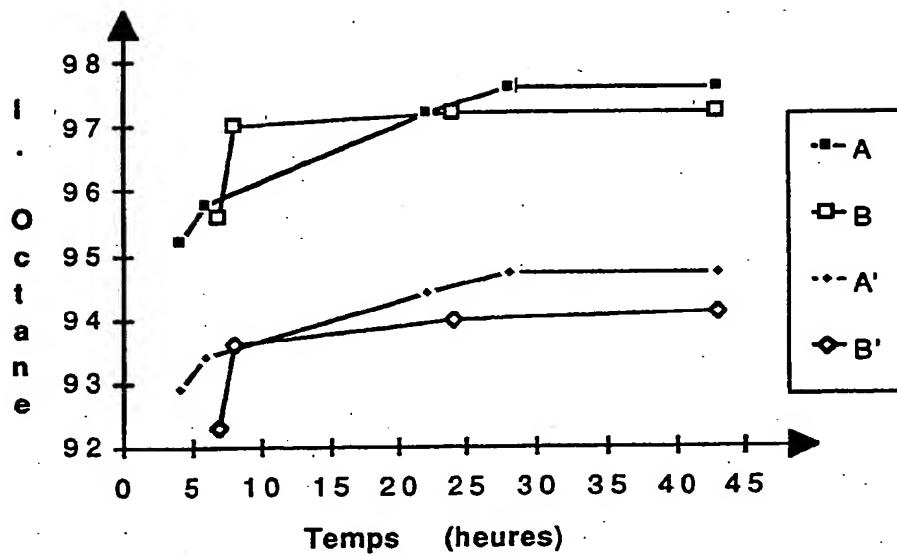
30 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans laquelle l'acide sulfurique impur est un acide provenant de la réaction d'alkylation d'oléfines par des isoparaffines et contenant d'environ 1 % à environ 10 % et le plus souvent d'environ 3 % à environ 8 % en poids, exprimé en atomes de carbone, de

matières organiques sous forme libre ou combinée et environ 1 % à environ 10 % en poids d'eau.

9- Procédé selon la revendication 8 dans lequel au cours de l'étape a) les 5 conditions opératoires sont choisies de manière à éliminer d'environ 70 % à environ 98 % en poids de matières organiques hydrocarbonées présentes dans l'acide impur et au moins une partie de l'acide sulfurique soutirée au cours de cette étape est renvoyée à la réaction d'alkylation.

211

FIGURE 1



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9202072  
FA 467689

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |   |
| X   | DE-A-2 242 055 (IND CHEM THOMA)<br>* le document en entier *  | 1   |
| Y   | * idem *  | 2-5   |
| X   | US-A-2 588 331 (TITLESTAD)<br>* colonne 3, ligne 28 - ligne 44;<br>revendications 1-4 *   | 1,6-9   |
| Y   | * idem *  | 2-5   |
| X   | GB-A-508 302 (LEEMANS)<br>* le document en entier *   | 1   |
| Y   | * idem *  | 2-5   |
| X   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 10,<br>1986, Columbus, Ohio, US;<br>abstract no. 71086 j,<br>A.I. RODINOV ET AL. 'Method for the<br>regeneration of spent sulfuric acid.'<br>page 132 ;<br>* abrégé * | 1,2   |
|   | & TR. INST.-MOSK. KHIM.-TEKNOL.INST. IM<br>D.I. MENDELEEEVA<br>vol. 132, 1986,<br>pages 9 - 16  |   |
| Y   | GB-A-865 711 (ZIEREN)<br>* revendications 1,5 *   | 2,4,5   |
| Y   | EP-A-0 027 607 (RIEDEL-DE HAEN)<br>* le document en entier *  | 3   |
| A   | FR-A-2 223 303 (AIR PRODUCTS AND<br>CHEMICALS)<br>* le document en entier *   | 5   |
| A   | DE-A-2 449 425 (HOECHST)<br>* revendication 4 *   | 5   |
|   |   | -----   |
| 2   |   |   |
| Date d'achèvement de la recherche   |   | Examinateur   |
| 18 NOVEMBRE 1992  |   | ZALM W.E.   |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>  |   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire                                  |   |   |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |   |